

CLIPPEDIMAGE= JP409222607A

PAT-NO: JP409222607A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 09222607 A

TITLE: LIQUID CRYSTAL DISPLAY DEVICE

PUBN-DATE: August 26, 1997

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

KONISHI, IKUJI

YOSHIKAWA, MASAO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

SHARP CORP

N/A

APPL-NO: JP08029670

APPL-DATE: February 16, 1996

INT-CL (IPC): G02F001/1339

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To remove ionic impurities by simple short-time treatment without varying the compsn. of a liq. crystal compsn. over a long period of time and to suppress the deterioration of display characteristics by using particles of an org. polymer having polar groups as the material of spacers.

SOLUTION: In a liq. crystal display device obtd. by injecting a liq. crystal into a cell with spacers, particles of an org. polymer having polar groups are used as the material of the spacers. The glass transition temp. of the org. polymer is, e.g. 150-300°C and the polymer is, e.g. polyimide or polyester. Since the org. polymer has polar groups, when a liq. crystal compsn. is

injected into a cell and comes in contact with spacers using particles of the org. polymer, ionic impurities in the liq. crystal are attracted to the polar groups and can be removed from the liq. crystal.

The polar groups have moderate attracting property and do not attract other constituents of the compsn.

COPYRIGHT: (C)1997, JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-222607

(43)公開日 平成9年(1997)8月26日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 F 1/1339	5 0 0		G 0 2 F 1/1339	5 0 0

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平8-29670

(22)出願日 平成8年(1996)2月16日

(71)出願人 000005049

シャープ株式会社

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

(72)発明者 小西 郁二

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
ャープ株式会社内

(72)発明者 ▲吉▼川 雅勇

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
ャープ株式会社内

(74)代理人 弁理士 原 謙三

(54)【発明の名称】 液晶表示素子

(57)【要約】

【課題】 液晶を精製することなく、単純かつ短時間の処理で高信頼性の液晶表示素子を得る。

【解決手段】 極性基を有する有機高分子粒子をセルのスペーサの材料に用いる。液晶をセルに注入して液晶がこのスペーサに接触すると、上記極性基に液晶中のイオン性不純物が吸着されるため、液晶中からこのイオン性不純物を除去することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】スペースを有するセルに液晶が注入された液晶表示素子において、極性基を有する有機高分子粒子をスペースの材料に用いたことを特徴とする液晶表示素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、スペースを有するセルに液晶が注入されて種々の情報を表示する液晶表示素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】液晶表示素子のスペースとしては、主にガラスおよびプラスチックビーズが用いられている。

【0003】液晶表示素子の高い信頼性を得るには、液晶表示素子の電圧保持率や長期表示安定性を向上させる必要がある。このために、従来では、例えば特開平6-240255号公報に開示されているように、まず、イミド基を有する化合物の粉末を液晶組成物に混合処理する。次に、これを精製することにより、液晶組成物中のイオン性不純物を吸着除去する。得られた液晶組成物を、スペースを有するセルに注入する。このようにして液晶表示素子の劣化を防ぎ、高信頼性を得ている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記従来の液晶表示素子では、高信頼性を得るためには液晶を上記のように精製する必要がある。このため、処理が複雑でかつ時間がかかるという問題点を有している。

【0005】

【課題を解決するための手段】上記の課題を解決するため、請求項1記載の液晶表示素子は、スペースを有するセルに液晶が注入された液晶表示素子において、極性基を有する有機高分子粒子をスペースの材料に用いたことを特徴としている。

【0006】上記有機高分子粒子は、例えばガラス転移温度が150～300℃である構成である。また、具体例としては、ポリイミド粒子、ポリアミック酸イミド粒子、ポリイミドシロキサン粒子、ポリアミドイミド粒子、ポリアミド粒子、またはポリエステル粒子等がある。

【0007】上記の構成により、上記有機高分子粒子が極性基を持っているため、液晶をセルに注入して、この有機高分子粒子を用いた上記スペースが液晶に接触すると、液晶中のイオン性不純物が上記極性基に吸着される。このようにして、液晶中からこのイオン性不純物を除去することができる。

【0008】上記有機高分子粒子の吸着性は強すぎず適度であるため、液晶組成物を構成する成分まで吸着してしまうような影響を及ぼすことはない。このため、液晶組成物の組成変化は起こらない。

含んだ液晶においても劣化を防ぎ、長期安定した表示品位、電圧保持率等を有する液晶表示素子が得られる。また、液晶の精製の必要がなく、処理時間が短縮される。それによって、液晶を精製することなく、単純かつ短時間の処理で高信頼性の液晶表示素子を得ることができ

【0010】

【発明の実施の形態】本発明の実施の一形態について説明すれば、以下の通りである。本発明に使用可能な上記有機高分子化合物は、従来より用いられている粒子状の有機高分子化合物の製造法にて製造する。例えば、このような有機高分子化合物の一つとしてポリイミド樹脂があり、従来より用いられている粒子状のポリイミド樹脂の製造法にて製造する。すなわち、例えば、芳香族テトラカルボン酸二無水物（以下Aとする）、芳香族ジアミン（以下Bとする）、および水を用いる。AとBとをほぼ等モルとして、水をAに対して10～200モル%の割合とし、150℃以下の温度で塩基性溶媒（以下Cとする）に溶解させる。そして、150～300℃の温度で反応させる。これは上記有機高分子粒子のガラス転移温度である。

【0011】上記芳香族テトラカルボン酸二無水物（A）やそれ以外で上記有機高分子化合物の製造において同様に使用可能な物質としては、例えば以下のものがある。これらは単独でまたは二種以上混合して用いられる。

【0012】ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3', 4, 4'-ジフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルメタンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルプロパンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、ブタンテトラカルボン酸二無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビス〔4-(3, 4-ジカルボキシベンゾイルオキシ)フェニル〕プロパンテトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビス〔4-(3, 4-ジカルボキシベンゾイルオキシ)フェニル〕トリデカンテトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビス〔4-(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル〕プロパンテトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビス〔4-(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル〕ヘキサフルオロプロパンテトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビス〔4-(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル〕オクチルテトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビ

ル]トリデカンテトラカルボン酸二無水物。

【0013】2, 2-ビス〔4-(2, 3-ジカルボキシフェノキシ)フェニル〕アロパン、2, 2-ビス〔4-(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル〕アロパン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス〔4-(2, 3-ジカルボキシフェノキシ)フェニル〕アロパン二無水物、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス〔4-(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル〕アロパン二無水物。

【0014】1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸クロライド、4, 4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸クロライド、4, 4'-ジフェニルメタンジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルメタンジカルボン酸クロライド。

【0015】上記芳香族ジアミン(B)やそれ以外で上記有機高分子化合物の製造において同様に使用可能な物質としては、例えば以下のものがある。これらは単独でまたは二種以上混合して用いられる。

【0016】4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルアロパン、3, 3'-ジアミノジフェニルアロパン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジブチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ベンゾフェノンジアミン、3, 3'-ベンゾフェノンジアミン、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン。

【0017】1, 6-ジアミノヘキサン、1, 8-ジアミノオクタン、1, 10-ジアミノデカン、1, 12-ジアミノドデカン、1, 4-ジアミノシクロヘキサン、2, 4-ジアミノトルエン、2, 6-ジアミノトルエン、1, 5-ジアミノナフタレン、2, 6-ジアミノナフタレン、4, 4'-ジアミノターフェニル、1, 1-メタキシリレンジアミン。

【0018】2, 4-ジアミノ-1-オクチルベンゼン、2, 4-ジアミノ-1-オクチルオキシベンゼン、2, 4-ジアミノ-1-メトキシメチレンベンゼン、2, 4-ジアミノ-1-ブトキシメチレンベンゼン、4, 4'-メチレン-ビス(2-メチル, 6-エチルアニリン)、4, 4'-メチレン-ビス(2-メチル, 6-エチルアニリン)、イソフタル酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、コハク酸ジヒドラジド、ジアミノシロキサン。

【0019】1, 1, 1, 2, 2, 3-ヘキサフルオロ

ル]アロパン、2, 2-ビス〔4-(p-アミノフェノキシ)フェニル〕アロパン、2, 2-ビス〔4-(m-アミノフェノキシ)フェニル〕アロパン、2, 2-ビス〔4-(p-アミノフェノキシ)フェニル〕ブタン、2, 2-ビス〔4-(p-アミノフェノキシ)フェニル〕ペンタン、2, 2-ビス〔4-(p-アミノフェノキシ)フェニル〕ヘキサン、2, 2-ビス〔4-(p-アミノフェノキシ)フェニル〕オクタン、2, 2-ビス〔4-(p-アミノフェノキシ)フェニル〕デカン、2, 2-ビス〔4-(p-アミノフェノキシ)フェニル〕トリデカン、2, 2-ビス〔4-(p-アミノフェノキシ)フェニル〕ペンタデカン、p-ビス(4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェノキシ)ベンゼン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)フェニルスルホン、4, 4'-ビス(3-アミノフェノキシ)フェニルスルホン、4, 4'-ビス(4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェノキシ)ビフェニル、4, 4'-ビス(4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェノキシ)ビフェニルスルホン。

【0020】ビス(p-アミノベンゾイルオキシ)アロパン、ビス(p-アミノベンゾイルオキシ)メタン、ビス(p-アミノベンゾイルオキシ)エタン、ビス(p-アミノベンゾイルオキシ)ブタン、ビス(p-アミノベンゾイルオキシ)ペンタン、ビス(p-アミノベンゾイルオキシ)ヘキサン、ビス(p-アミノベンゾイルオキシ)ヘプタン。

【0021】ビス〔4-(p-アミノベンゾイルオキシ)安息香酸〕メタン、ビス〔4-(p-アミノベンゾイルオキシ)安息香酸〕エタン、ビス〔4-(p-アミノベンゾイルオキシ)安息香酸〕ブタン、ビス〔4-(m-アミノベンゾイルオキシ)安息香酸〕ブタン、ビス〔4-(p-アミノベンゾイルオキシ)安息香酸〕ヘプタン、ビス〔4-(p-アミノベンゾイルオキシ)安息香酸〕オクタン、ビス〔4-(p-アミノベンゾイルオキシ)安息香酸〕デカン、ビス〔4-(p-アミノベンゾイルオキシ)安息香酸〕オクタデカン、ビス〔4-(p-アミノベンゾイルオキシ)安息香酸〕シクロヘキサン、ビス〔4-(p-アミノベンゾイルオキシ)安息香酸〕メチルシクロヘキサン、ビス〔4-(p-アミノメチルベンゾイルオキシ)安息香酸〕アロパン、ビス〔4-(p-アミノエチルベンゾイルオキシ)安息香酸〕アロパン。

【0022】また、塩基性溶媒(C)としては、N-メチルピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルカプロラクタム等が用いられる。

【0023】また、上記有機高分子として、他に、ポリエチレンテレフタレート、ポリテトラフルオロエチレン、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリウレタンも

【0024】

【実施例】

【実施例1】本発明の一実施例について説明すれば、以下の通りである。上記芳香族テトラカルボン酸二無水物(A)として、耐熱性および粒子形状を考慮して、ピロメリット酸二無水物を用いた。また、上記芳香族ジアミン(B)として、耐熱性、製造コスト、および粒子形状を考慮して、4,4-ジアミノジフェニルエーテルを用いた。また、塩基性溶媒(C)として、製造コストおよび安全性を考慮して、N-メチルピロリドンを用いた。そして上記した製造法によってポリイミド樹脂を製造し*

*た。

【0025】液晶材料はメルク製を用いた。スペーサは、上記製造法によるポリイミド樹脂スペーサ(粒径5 μ m)と従来のプラスチックビーズ(粒径5 μ m)とを用いた。

【0026】使用した液晶の初期特性値および受入検査で許容できるスペック(受入スペック)は表1に示す通りである。表1に示すように、未使用液晶、3回再生品、8回再生品とも、受入スペック内であった。

【0027】

【表1】

	比抵抗 (Ω cm)	保持率		しきい値電圧 V _{th}
		初期	加熱後	
受入スペック	3.0×10^{13} 以上	97.0%以上	96.0%以上	2.5 ~ 2.8 V
未使用品	スペック内	スペック内	スペック内	スペック内
3回再生品	スペック内	スペック内	スペック内	スペック内
8回再生品	スペック内	スペック内	スペック内	スペック内

【0028】また、転移点温度およびピッチを測定した結果、3種類の液晶ともスペック内であり、差はなかった。

【0029】表2に示すように、プラスチックビーズとポリイミド樹脂とを重量比3:1(75:25)で混合し、セル内スペーサを用いたセルに未使用液晶を注入し※

20※でパネルを作成した。表中、スペーサの「a」はプラスチックビーズ、「b」はポリイミド樹脂スペーサである。液晶の「未」は未使用品、「3」は3回再生品、「8」は8回再生品である。

【0030】

【表2】

パネル条件	実施例								比較例	
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2
スペーサ a (%)	75	75	75	50	50	0	0	0	100	100
b (%)	25	25	25	50	50	100	100	100	0	0
液晶	未	3	8	3	8	未	3	8	3	8

【0031】液晶注入後24時間たった時点でパネルを割って液晶を取り出し、電圧保持率、比抵抗値、およびしきい値電圧V_{th}を測定した。また、それぞれ5個のサンプルを用いて、70℃の恒温槽にて動作エージングを1000時間まで継続して行った。そして目視で点灯状態を確認することによって評価を行った。以上の評価結果を表3および表4に示す。表3中、「比抵抗値」は注入後24時間後の比抵抗値、「電圧保持率」は注入後24時間後の電圧保持率、「しきい値電圧」は注入後24時間後のしきい値電圧、「エージング」は70℃動作エージング1000時間後の表示品位をそれぞれ表す。表4中、「5」は5個中5個ともOKであることを表す。OKでないものがあつた場合、その個数を例えば1個なら「1NG」とする。「シミ」はシミがあつたことを表す。評価項目は、配向不良、シミ、注入口のシミである。

【0032】また、各評価基準は以下の通りである。比

★上であり、◎は、スペック内であつて、スペックに対してマージンが大きいこと、○は、スペック内であつて、スペックに対してマージンが小さいこと、△は、スペック外であつて、スペックに近い値であること、×は、スペック外であつて、スペックからかなり離れた値であることである。電圧保持率については、スペックは96%以上であり、◎、○、△、×の意味は比抵抗値と同じである。しきい値電圧については、スペックは2.5 ~ 2.8 Vであり、◎、○、△、×の意味は比抵抗値と同じである。エージングについては、スペックは「表示問題なし」であり、○は「問題なし」、△は「8%NDフィルターで問題なし」、×は「8%NDフィルターで問題あり」である。総合評価については、◎は「かなりの効果あり」、○は「効果あり、OKレベル」、△は「少し効果あり、NGレベル」、×は「効果なし」である。

【0033】

【表3】

評価結果	実施例								比較例	
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2
比抵抗値	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	△	×
電圧保持率	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	△
しきい値電圧	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	×
エージング	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×
総合評価	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	×	×

【0034】

* * 【表4】

評価結果	実施例								比較例	
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2
240時間後	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
500時間後	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
750時間後	5	5	5	5	5	5	5	5	1 NGシミ	3 NGシミ
1000時間後	5	5	5	5	5	5	5	5	3 NGシミ	5 NGシミ
総合評価	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×

【0035】表3および表4から分かるように、24時間後の電圧保持率、比抵抗値、およびしきい値電圧 V_{th} ともに、イオン性不純物の発生を示すような値ではない。また、1000時間までの表示品位に特に問題はなかった。このように、高信頼性の液晶表示素子が得られた。

【0036】〔実施例2～8〕表2に記載した条件にて実施例1と同様にパネルを作成し、評価を行った。以上の評価結果を表3および表4に示す。その結果、液晶中でのイオン性不純物の発生による特性や表示品位上の不具合は見られなかった。

【0037】〔比較例〕実施例と同様に表2に記載した条件にてパネルを作成し、評価を行った。評価結果を表3および表4に示す。その結果、液晶注入後24時間経過時点の比抵抗値およびしきい値電圧 V_{th} ともにスペック外の値を示しており、またエージング中にイオン性不純物の発生による表示品位の低下（シミ発生）が確認された。

【0038】以上、実施例および比較例の結果から、ポリイミド樹脂をスペーサに含有させることにより、液晶中のイオン性不純物による悪影響を防ぐことができることが分かる。

【0039】〔実施例9〕ポリアミック酸イミド樹脂粒子を従来の製造方法にて粒径 $5\mu m$ 程度の大きさに製造した。

【0040】前記ポリイミド樹脂と同様にプラスチックビーズとの混合比を変えながら、スペーサ材料として用い、イオン性不純物の影響を確認した。その結果、前記

※ミック酸イミド樹脂粒子によるイオン性不純物の吸着効果を示す、電圧保持率、比抵抗値、およびしきい値電圧 V_{th} の安定、および表示品位の安定が確認できた。

【0041】〔実施例10〕ポリイミドシロキサン樹脂粒子を従来の製造方法にて粒径 $5\mu m$ 程度の大きさに製造した。

【0042】前記ポリイミド樹脂と同様にプラスチックビーズとの混合比を変えながら、スペーサ材料として用い、イオン性不純物の影響を確認した。その結果、前記実施例1～8で用いたポリイミド樹脂と同様に、ポリイミドシロキサン樹脂粒子によるイオン性不純物の吸着効果を示す、電圧保持率、比抵抗値、およびしきい値電圧 V_{th} の安定、および表示品位の安定が確認できた。

【0043】〔実施例11〕ポリアミドイミド樹脂粒子を従来の製造方法にて粒径 $5\mu m$ 程度の大きさに製造した。

【0044】前記ポリイミド樹脂と同様にプラスチックビーズとの混合比を変えながら、スペーサ材料として用い、イオン性不純物の影響を確認した。その結果、前記実施例1～8で用いたポリイミド樹脂と同様に、ポリアミドイミド樹脂粒子によるイオン性不純物の吸着効果を示す、電圧保持率、比抵抗値、およびしきい値電圧 V_{th} の安定、および表示品位の安定が確認できた。

【0045】〔実施例12〕ポリアミド樹脂粒子を従来の製造方法にて粒径 $5\mu m$ 程度の大きさに製造した。

【0046】前記ポリイミド樹脂と同様にプラスチックビーズとの混合比を変えながら、スペーサ材料として用い、イオン性不純物の影響を確認した。その結果、前記

ミド樹脂粒子によるイオン性不純物の吸着効果を示す、電圧保持率、比抵抗値、およびしきい値電圧 V_{th} の安定、および表示品位の安定が確認できた。

【0047】〔実施例13〕ポリエステル樹脂粒子を従来の製造方法にて粒径 $5\mu m$ 程度の大きさで製造した。

【0048】前記ポリイミド樹脂と同様にプラスチックビーズとの混合比を変えながら、スペーサ材料として用い、イオン性不純物の影響を確認した。その結果、前記実施例1～8で用いたポリイミド樹脂と同様に、ポリエステル樹脂粒子によるイオン性不純物の吸着効果を示す、電圧保持率、比抵抗値、およびしきい値電圧 V_{th} の安定、および表示品位の安定が確認できた。

【0049】

【発明の効果】以上のように、請求項1記載の液晶表示素子は、スペーサを有するセルに液晶が注入された液晶表示素子において、極性基を有する有機高分子粒子をスペーサの材料に用いた構成である。

【0050】それゆえ、液晶を精製することなく、単純かつ短時間の処理で、長期にわたり、液晶組成物の組成変化を生じさせずに、シール樹脂あるいはこれを透過する液晶組成物中のイオン性不純物を除去し続け、表示特性の劣化を抑えた高信頼性の液晶表示素子を得ることができるという効果を奏する。